

Pickling agent for metal surfaces - contains nitric acid, fluoro:silicic acid, surfactants and opt. thickening agent

Patent Number : DE3742367

International patents classification : C09K-013/08 C23G-001/02

• Abstract :

DE3742367 A Pickling and cleaning agent for metal surfaces contains 10-30 wt.% HNO₃, 1-20 wt.% fluorosilicic acid, usual amounts of surfactants and opt. thickening agents in aqueous solution.

USE/ADVANTAGE - Treating surfaces of alloy steels such as CrNi steels. Agent is free from toxic HF and reliably removes oxide and scale as well as ferrite and organic impurities from welded and annealed areas. (0/0)

DE3742367 C Pickling and cleaning agent for metal surfaces contains 10-30 wt.% HNO₃, 1-20 wt.% fluorosilicic acid, usual amounts of surfactants and opt. thickening agents in aqueous solution.

USE/ADVANTAGE - Treating surfaces of alloy steels such as CrNi steels. Agent is free from toxic HF and reliably removes oxide and scale as well as ferrite and organic impurities from welded and annealed areas. (3pp Dwg.No.0/0)

• Publication data :

Patent Family : DE3742367 A 19890622 DW1989-26 3p * AP:

1987DE-3742367 19871214

DE3742367 C 19911128 DW1991-48

Priority n° : 1987DE-3742367 19871214

Covered countries : 1

Publications count : 2

• Patentee & Inventor(s) :

Patent assignee : (PELO-) PELOX CHEMIETECHNIK

Inventor(s) : WERNER H

• Accession codes :

Accession N° : 1989-185914 [26]

Sec. Acc. n° CPI : C 1989-082216

• Derwent codes :

Manual code : CPI: M12-A01

Derwent Classes : M12

• Update codes :

Basic update code : 1989-26

Equiv. update code : 1991-48

zitiert in X3

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 37 42 367 A 1**

⑤1 Int. Cl. 4:
C 09 K 13/08
C 23 G 1/02

⑳ Aktenzeichen: P 37 42 367.3
㉔ Anmeldetag: 14. 12. 87
㉕ Offenlegungstag: 22. 6. 89

DE 37 42 367 A 1

㉚ Anmelder:
Pelox Chemietechnik GmbH & Co KG, 3012
Langenhagen, DE

㉛ Vertreter:
Wuesthoff, F., Dr.-Ing.; Frhr. von Pechmann, E.,
Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Behrens, D., Dr.-Ing.; Goetz,
R., Dipl.-Ing. Dipl.-Wirtsch.-Ing.; Hellfeld von, A.,
Dipl.-Phys. Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte, 8000 München

㉞ Erfinder:
Werner, Harald, 3120 Wittingen, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 **Beiz- und Reinigungsmittel für Metalloberflächen**

Die Erfindung betrifft ein flußsäurefreies Beiz- und Reinigungsmittel für Metalloberflächen mit 10 bis 30 Gew.-% Salpetersäure, 1 bis 20 Gew.-% Fluorkieselsäure und üblichen Mengen an Tensiden in einem wäßrigen Lösungsmittel. Das Mittel kann ein Polysaccharid als Verdickungsmittel enthalten. Es findet Verwendung als Beiz- und Reinigungsmittel insbesondere für Edelstahloberflächen.

DE 37 42 367 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Beiz- und Reinigungsmittel für Metalloberflächen mit 10 bis 30 Gew.-% Salpetersäure sowie gegebenenfalls einem Verdickungsmittel und üblichen Mengen an Tensiden.

Beiz- und Reinigungsmittel für Eisen und Stahl sowie auch für Aluminiumlegierungen auf Säurebasis sind allgemein bekannt. Es handelt sich dabei gewöhnlich um Lösungen von Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure und/oder Flußsäure; sie werden für die Tauchbeize oder Sprühbeize verwandt. Werden diesen Säurelösungen entsprechende Verdickungsmittel zugesetzt, so lassen sich derartige Beizpasten auch auf große Werkstücke auftragen.

Das Beizen der Oberfläche von Chromnickelstählen ohne Zusatz sonstiger Elemente wie Molybdän, Titan oder Niob ist erfahrungsgemäß problematisch. Um eine hinreichende Beizwirkung zu erhalten, enthält das Beizmittel gewöhnlich Flußsäure. Durch den Flußsäureanteil in den handelsüblichen Beizprodukten wird aber die instabilisierte Metalldecke unterschiedlich stark angegriffen und es kommt zu Fleck-, Streifen- und Dunkelbelags-Erscheinungen. Zudem sind flußsäurehaltige Beizmittel stark toxisch.

Ziel der Erfindung ist ein Beiz- und Reinigungsmittel für Metalloberflächen, das die durch Schweißen und Glühen entstandenen Oxide und Zunder sowie Ferrite und organischen Verunreinigungen auf der Metalloberfläche zuverlässig beseitigt, damit sich auf der von korrosionsfördernden Stoffen freien Oberfläche die schützende Chromoxid-Passivschicht ausbilden kann. Das Beiz- und Reinigungsmittel soll zudem frei von toxischer Flußsäure sein.

Dieses Ziel wird erreicht mit dem Beiz- und Reinigungsmittel für Metalloberflächen der eingangs bezeichneten Art, das durch einen Gehalt von 1 bis 20 Gew.-% Fluorkieselsäure gekennzeichnet ist.

Erfindungsgemäß beträgt der Gehalt des Mittels an freier Salpetersäure (bezogen auf 100% Säure) 10 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 12 bis 25 Gew.-%, und der Gehalt an freier Fluorkieselsäure (bezogen auf 100% H_2SiF_6) 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 15 Gew.-% und besonderes bevorzugt 4 bis 8 Gew.-%.

Bei weniger als 10 Gew.-% freier Salpetersäure ist die Beiz- und Reinigungswirkung nicht ausreichend, während ein Gehalt von mehr als 30 Gew.-% zu Passivierungsphänomenen und damit zu einer Versiegelung der Metalloberfläche führt.

Besonders vorteilhaft ist ein Verhältnis von Salpetersäure zu Fluorkieselsäure von 3 : 1 (Gew.-%/Gew.-%), insbesondere von 18 Gew.-% Salpetersäure zu 6 Gew.-% Fluorkieselsäure.

Für die Einwirkung auf Metalloberflächen liegt das neue Beiz- und Reinigungsmittel vorzugsweise in Form einer gut haftfähigen Paste vor. Dies wird durch Zugabe von vorzugsweise 0,5 bis 1,5 Gew.-% eines Verdickungsmittels erreicht, wobei insbesondere mit Polysacchariden ausgezeichnete Ergebnisse erhalten werden. Bei Zugabe geringerer Mengen Polysaccharid, etwa im Bereich von 0,5 bis 1,0 Gew.-% werden Mischungen erzielt, die trotz ihrer pastösen Konsistenz noch sprühfähig sind. Beträgt der Gehalt an Polysaccharid mehr als 1 Gew.-%, fallen die Mischungen als streichfähige Pasten an.

In den neuen Beiz- und Reinigungsmitteln für Metalloberflächen ist die Flußsäure bisheriger Beiz- und Reinigungsmittel durch Fluorkieselsäure ersetzt. Damit wird

erreicht, daß die Edelstahloberfläche von austenitischen V2A-Stählen ohne Molybdän oder Stabilisatoren, also beispielsweise von 1.4301- und 1.4306-Werkstoffen, kaum angegriffen wird; es wird aber ein ausgezeichneter Abtragseffekt unter Entfernung von Schweißzunder und Anlauffarben erzielt.

Die Beiz- und Reinigungsmittel bzw. -pasten gemäß der Erfindung sind transparent, was eine Beobachtung des Beiz- und Reinigungsvorgangs zuläßt.

Bei fehlen oder in Gegenwart nur sehr geringer Mengen des Verdickungsmittels kann die erfindungsgemäße Beiz- und Reinigungsmischung auch ohne weiteres in Tauchbädern verwandt und eingesetzt werden.

Die Erfindung beruht auf der Erkenntnis, daß das Mischsystem Salpetersäure/Fluorkieselsäure in Gewichtsverhältnissen von etwa 3 : 1 Oxidschichten in den wärmebehandelten Zonen der Edelstahloberflächen von reinen Chrom-Nickel-Stählen sauber ablöst, dabei jedoch die Metalloberfläche nur reinigt und die Legierungsbestandteile Chrom und Nickel nur unwesentlich angreift. Es wird also eine besonders schonende Oberflächenbehandlung mit gleichmäßig sauberem Oberflächenbild erzielt. Hierbei ist die gut haftende Konsistenz des Mittels in Pastenform von Vorteil.

Oxide aus dem Wärmebehandlungsbereich — etwa Anlauffarben und an Schweißnähten — werden nach mehrstündigem Einwirken des Mittels gelockert bzw. abgelöst. In der Regel sind hierzu mindestens etwa 3 Stunden erforderlich. Das erfindungsgemäße Beiz- und Reinigungsmittel führt bei sachgemäßer Anwendung zu keiner nennenswerten Ablösung von Nickel, und es hinterbleiben keine grauen Verfärbungen auf der Metalloberfläche, wie sie bei der Flußsäurebeizung von nickelhaltigen Werkstoffen durch Herauslösen von Nickel häufig zurückbleiben.

Die erfindungsgemäße Beiz- und Reinigungsmischung eignet sich daher besonders gut zur Reinigung von Oberflächen und zur Beizung von Schweißnähten und Anlauffarben von X-Cr-Ni-Stählen wie 1.4301- und 1.4306-Stählen. Sie kann aber auch zur Beizung und Reinigung der Oberflächen anderer Metalle und Metalllegierungen verwandt werden. Dies gilt insbesondere für Kupfer, Kupfer-Nickel-Legierungen, Aluminium und Messing die allerdings bei kürzeren Einwirkzeiten von beispielsweise etwa 5 bis 30 min gebeizt bzw. gereinigt werden.

Bei Anwendung des erfindungsgemäßen Mittels verlieren Edelstahloberflächen der Beschaffenheitszeichen IIIc nichts von ihrer blankgezogenen Güte, da das Grundmaterial nicht angegriffen wird. Daneben tritt die starke Geruchsbelästigung der handelsüblichen flußsäurehaltigen Beizmittel bei der Erfindung kaum auf. Das erfindungsgemäße Mittel ist zudem in toxischer Hinsicht weniger bedenklich als die flußsäurehaltigen; das Gefahrensymbol "GIFTIG" zur Kennzeichnung der Chemikalie entfällt.

Der geringe Feststoffgehalt des Mittels, insbesondere in der Pastenform, wirkt umweltfreundlich in Bezug auf anfallende Abwässer und Abfälle. Bei Anwendung in Pastenform kann die angetrocknete Paste mit Wasser gut entfernt werden. Das Mittel ist zudem frei von Chloriden und Sulfiden.

Zur Herstellung der Beiz- und Reinigungsmittel in Pastenform wird vorzugsweise wie folgt vorgegangen:

In warmes oder heißes Wasser wird das Polysaccharid eingebracht, wobei eine Mindestrührzeit von 30 min eingehalten werden sollte. Danach wird bei leicht erhöhter Temperatur, beispielsweise 30 bis 40°C die

Mischsäure zugesetzt und weiter gerührt. Man erhält, je nach Konzentration des Polysaccharides, eine streich- oder sprühfähige Paste.

Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

Ein Beiz- und Reinigungsmittel mit

Salpetersäure (100%)	18 Gew.-%	10
Fluorkieselsäure (100%)	6 Gew.-%	
Wasser	75,09 Gew.-%	
Tensid	0,01 Gew.-%	
Polysaccharid	0,90 Gew.-%	15

wird wie folgt hergestellt. Das Polysaccharid wird über 30 min in warmes Wasser von 30 bis 40°C eingerührt. Anschließend wird die Mischsäure unter weiterem Rühren zugemischt. Nach Zumischen des Tensids erhält man eine transparente gebrauchsfertige Paste zum Versprühen mit einer Dichte von 1,205 g/cm³.

Beispiel 2

Ein Beiz- und Reinigungsmittel mit

Salpetersäure (100%)	15 Gew.-%	
Fluorkieselsäure (100%)	5 Gew.-%	30
Wasser	78,73 Gew.-%	
Tensid	0,02 Gew.-%	
Polysaccharid	1,25 Gew.-%	

wird wie folgt hergestellt. Das Polysaccharid wird über 30 min in warmes Wasser von 30 bis 40°C eingerührt. Anschließend wird die Mischsäure unter weiterem Rühren zugemischt. Man erhält eine gebrauchsfertige transparente Paste zum Aufstreichen mit einer Dichte von 1,21 g/cm.

Patentansprüche

1. Beiz- und Reinigungsmittel für Metalloberflächen mit 10 bis 30 Gew.-% Salpetersäure sowie gegebenenfalls einem Verdickungsmittel und üblichen Mengen an Tensiden, gekennzeichnet durch einen Gehalt von 1 bis 20 Gew.-% Fluorkieselsäure.
2. Beiz- und Reinigungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis von Salpetersäure zur Fluorkieselsäure 3 : 1 ist.
3. Beiz- und Reinigungsmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Fluorkieselsäure 4 bis 8 Gew.-% beträgt.
4. Beiz- und Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,5 bis 1,5 Gew.-% eines Verdickungsmittels enthält.
5. Beiz- und Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Polysaccharid als Verdickungsmittel enthält.
6. Verwendung von Fluorkieselsäure in einem Beiz- und Reinigungsmittel für Metalloberflächen.